

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/026765 A1

(51) 国際特許分類: C01B 33/12,  
H01L 21/316, C09D 183/02, 183/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011445

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 8 日 (08.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-262675 2002 年 9 月 9 日 (09.09.2002) JP  
特願2003-067456 2003 年 3 月 13 日 (13.03.2003) JP

市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 窪田 武司 (KUBOTA, Takeshi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 村上 雅美 (MURAKAMI, Masami) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 蔵野 義人 (KURANO, Yoshito) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

規則4.17に規定する申立て:

— US のみのための発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高村 一夫 (KO-MURA, Kazuo) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 大池 俊輔 (OIKE, Shunsuke) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦

(54) Title: METHOD FOR MODIFYING POROUS FILM, MODIFIED POROUS FILM AND USE OF SAME

(54) 発明の名称: 多孔質フィルムの改質方法及び改質された多孔質フィルム並びにその用途

(57) Abstract: A method for modifying a porous film mainly having Si-O bonds wherein a thermal treatment is conducted without using a metal catalyst by bringing an organic silicon compound into contact with the porous film. The organic silicon compound includes one or more Si-X-Si bond unit (wherein X represents O, NR, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, or C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R represents C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> or C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; m is an integer between 1 and 6; and n is 1 or 2) and two or more Si-A bond units (wherein A represents H, OH, OC<sub>e</sub>H<sub>2e+1</sub> or a halogen atom and can be the same or different within a single molecule; and e is an integer between 1 and 6). Since the porous film obtained by this method is excellent in the hydrophobic property and the mechanical strength, it can be used as an optically functional material or an electronically functional material. The porous film is especially useful as a semiconductor material, and can be preferably used as an interlayer insulating film in a semiconductor device.

[続葉有]

WO 2004/026765 A1



---

(57) 要約:

本発明は、主としてSi-O結合からなる多孔質フィルムの改質方法であって、該多孔質フィルムに、Si-X-Si結合単位（XはO、NR、 $C_nH_{2n}$ 、 $C_6H_4$ を示し、Rは $C_mH_{2m+1}$ 、又は $C_6H_5$ を示し、mは1～6の整数、nは1又は2である。）を1つ以上、かつSi-A結合単位（AはH、OH、 $OC_eH_{2e+1}$ 又はハロゲン原子を示す、同一分子内のAは同じでもことなってもよく、eは1～6の整数である。）を2つ以上有する有機ケイ素化合物を接触させ、金属触媒を用いることなく熱処理する方法である。この方法により得られた多孔質フィルムは、疎水性と機械強度がともに優れるので、光機能材料や電子機能材料に用いることができる。特に半導体用材料として有用であり、半導体装置の層間絶縁膜として好適に用いることができる。

## 明 細 書

多孔質フィルムの改質方法及び改質された多孔質フィルム並びにその用途

5

## 技術分野

本発明は、多孔質フィルムの改質方法、及び該改質方法により改質された多孔質フィルム、並びに改質された多孔質フィルムを用いてなる半導体用材料、半導体装置に関する。より詳細には、光機能材料、電子機能材料などに使用することができる疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質フィルム、及びそれを得るための

10 多孔質フィルムの改質方法に関する。

## 背景技術

従来、S i - O結合からなる多孔質の材料として、ゼオライトやシリカゲルが知られている。ゼオライトは均一な細孔を持つシリカ結晶であるが、細孔径としては13 Åを超えるものがない。また、シリカゲルは2 ~ 50 nmのメソ領域の細孔を有するが、細孔分布は均一ではない。従って、これらの材料は、限られた用途にしか使用できなかった。

15

これに対し、均一なメソ細孔を持つ多孔質の無機酸化物は、メソ領域の均一な細孔を有し、また、細孔容積および表面積も大きいため、触媒担体、分離吸着剤、

20 燃料電池、センサーへの利用が期待されている。

このような均一なメソ細孔を持つ酸化物の製造法に関しては、新規な形状、構造が得られる点で、有機化合物を利用して無機物の構造制御を利用した方法が注目されている。特に、有機化合物と無機化合物の自己組織化（self-assembly）を利用することにより合成される均一なメソ細孔を持つ酸化物は、従来の

25 酸化物に比べ、大きな細孔容積、表面積を持つことが知られている。ここで言う均一なメソ細孔を持つ酸化物とは、酸化物中に細孔が規則正しく配置（周期的な細孔構造）しているため、X線回折法による測定で構造規則性を示す回折ピークの存在

が認められるものを指す。

有機化合物と無機化合物の自己組織化を利用した均一なメソ細孔を持つ酸化物の製造方法としては、例えば、国際公開 91/11390 号明細書に開示されるものがあげられる。そこには、シリカゲルと界面活性剤などを用いて、密封した耐熱性容器内で水熱合成することにより製造する方法が記載されている。また、Bull. Chem. Soc. Jp. 誌, 1990 年, 63 巻, 988 頁に記載されたものがあげられ、そこには、層状ケイ酸塩の一種であるカネマイトと界面活性剤とのイオン交換により製造する方法が記載されている。

このような方法により製造される均一なメソ細孔を持つ酸化物は、近年、光機能材料、電子機能材料などに用いるために、それをフィルム状の形態に調製することが行われている。

例えば、Nature 誌, 1996 年, 379 巻, 703 頁、J. Am. Chem. Soc. 誌, 1999 年, 121 巻, 7618 頁には、アルコキシシランの縮合物と界面活性剤からなるゾル含有溶液中に基板を浸漬し、その基板表面に多孔質シリカを析出させてフィルムを形成する方法が記載されている。さらに、Supramolecular Science 誌, 1998 年, 5 巻, 247 頁、Adv. Mater. 誌, 1998 年, 10 巻, 1280 頁、Nature 誌, 1997 年, 389 巻, 364 頁、及び Nature 誌, 1999 年, 398 巻, 223 頁には、アルコキシシランの縮合物と界面活性剤とを有機溶媒に溶解した溶液を基板に塗布し、次いで有機溶媒を蒸発させて基板上にフィルムを調製する方法が記載されている。

これらのうち、前者の基板表面に多孔質シリカを析出させる方法は、フィルムの調製に長時間を要すること、また多孔質シリカが粉体状となって析出する場合が多く歩留まりが低いことなどの欠点がある。そのため、多孔質シリカフィルムの調製には、後者の有機溶媒を蒸発させる方法が優れている。

この有機溶媒を蒸発させて基板上にフィルムを調製する方法において用いられる溶媒として、たとえば、多価アルコールグリコールエーテル溶媒、グリコールア

セテートエーテル溶媒、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、カルボン酸エステル溶媒などが特開 2000-38509 号公報に記載されており、また、アミド結合を有する有機溶媒およびエステル結合を有する有機溶媒などの溶媒が、国際公開 99/03926 号明細書に記載されている。

- 5        一方、最近、このような多孔質シリカフィルムを光機能材料、電子機能材料などに用いるに際し、フィルムの低吸湿性と高機械強度の両立の必要性が問題となっている。例えば、多孔質シリカフィルムは、電子機能材料として半導体層間絶縁膜に使用する場合、比誘電率が 1 である空孔の割合が高いため非常に低い比誘電率を有する膜として有望であるが、多孔質であるが故に、機械強度が著しく低下する。
- 10       また誘電率の大きい水を容易に吸着して比誘電率が上昇してしまうという欠点がある。

- そのため、水の吸着を防止する方法として、層間絶縁膜材質中に疎水性官能基を導入する方法が提案されているが、同時に機械強度を向上させる方法はこれまで報告されていない。例えば、国際公開第 00/39028 号明細書や米国特許第 6
- 15       208014 号明細書には、細孔内のシラノール基をトリメチルシリル化することによって水の吸着を防止する方法が提案されている。しかしながら、この方法では細孔内のシラノール基を完全にシリル化することができないことが、J. Phys. Chem. 誌, B1997 巻, 101 号, 6525 頁、J. Colloid Interface Sci. 誌, 1997 年, 188 号, 409 頁に報告されている。
- 20       さらに機械強度に関しては効果がないことも J. Electrochem. Soc. 誌, 2003 年, 150 巻, 6 号, F123 頁に報告されている。

- また、特開 2001-049174 号公報には、メチルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランの共縮合物（共ゲル化物）を用いて調製された塗布液による多孔質シリカフィルムの製造方法が提案されている。この方法は、疎水化成分
- 25       であるメチルトリアルコキシシランの使用割合を増加させた塗布液を用いることにより、得られる多孔質シリカフィルムの疎水性を向上させるものである。しかしながら、メチルトリアルコキシシランの使用割合が増加すると、多孔質シリカフィル

ムの骨格を形成するSi-O-Si結合の3次元的な結合単位の割合が減少し、機械強度が著しく低下してしまう。従って、疎水性と機械強度を両立させることは困難である。

また、Chem. Commun. 誌, 2000年, 1487頁には、ジメチル  
5 アルコキシシランとテトラアルコキシシランのそれぞれを部分的に加水分解した後  
に混合して疎水性メソポーラスシリカ粉体を製造する方法が報告されている。この  
方法により得られる粉体は、ジアルキルアルコキシシランが比較的多く導入されて  
も規則的な細孔構造を持ち、疎水性にも優れる。しかしながら、この製造法では製  
10 造に数日を要するため実用性に乏しく、さらに得られるものが粉体であるため光機  
能材料、電子機能材料などに使用することは困難である。

また、表面科学誌, 2001年, 22巻, 9頁には、環状シロキサン化合物で  
あるテトラメチルテトラシクロシロキサンを粉体表面に薄膜コーティングすること  
により得られた粉体は疎水性を示すことが報告されている。しかしながら、この場  
合も粉体であるため光機能材料、電子機能材料などに使用することは困難である。

15 また、米国特許第5939141号明細書には、白金触媒存在下、多孔質セラ  
ミックス表面に低分子シラン化合物蒸気により膜を形成し疎水化する方法が報告さ  
れている。しかしながら、この方法では成膜するために触媒となる金属の存在が必  
須であり、それにより金属が膜中に存在することになるため、電子機能材料として  
20 使用する場合には、比誘電率が上昇するなどの電気特性に悪影響を及ぼし好ましく  
ない。

一方、特開平5-202478号公報、米国出願公開第2002098714  
号明細書、国際公開第02/043119号明細書、米国特許第6348725号  
明細書には、環状シロキサン化合物をプラズマCVD法により基板上に成膜する方  
法が報告されている。この方法は、環状シロキサン化合物をプラズマで分解して基  
25 板上に堆積させ成膜するものである。そのため、得られる膜は非常に低い気孔率で、  
例えば半導体の層間絶縁膜に使用する場合に必要な低い比誘電率は期待できない。  
また、プラズマを発生させるための非常に高価な装置が必要であり経済的に好まし

くない。

膜強度を向上させる報告としては、I I T C 予稿集、2003年、106頁に記載のエキシマビーム（E B）キュアによる方法がある。この方法は、真空チャンパー内に設置したシングルウエハー加熱ステージに多孔質フィルムを載せ、アルゴン雰囲気中350℃、10 Torrの条件下でE Bキュアするもので、機械強度は1.5倍に改善する。しかしながらこの処理には、高価な装置が必要であることと処理することにより膜厚が減少するという欠点がある。このような膜厚の変化は、光機能材料、電子機能材料として使用する場合に好ましいことではない。

以上のように、疎水性と膜強度をともに満足する多孔質フィルムの調製技術はまだ不十分であった。

#### 発明の開示

本発明は、上記のような従来技術に伴う課題を解決するものであって、光機能材料や電子機能材料に用いることのできる疎水性と機械強度に優れる多孔質フィルムを得るための多孔質フィルムの改質方法及びそれにより改質された多孔質フィルム、並びに得られた多孔質フィルムからなる半導体用材料、及びその半導体材料が用いられてなる半導体装置を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、主としてS i - O結合からなる多孔質フィルムに、特定の原子や基がS i に結合した結合単位をもつ有機ケイ素化合物を接触させ、金属触媒を用いることなく熱処理することにより、疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質フィルムが得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明の多孔質フィルムの改質方法は、主としてS i - O結合からなる多孔質フィルムに、S i - X - S i 結合単位（XはO, NR, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>又はC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>を示し、RはC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>又はC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>を示し、mは1～6の整数、nは1又は2である。）を1つ以上、かつS i - A結合単位（AはH, OH, OC<sub>e</sub>H<sub>2e+1</sub>又はハロゲン原子を示し、eは1～6の整数である。）を2つ以上有する（同一分子内のA

は同じでも異なってもよい。)有機ケイ素化合物を接触させ、金属触媒を用いることなく熱処理することを特徴とする。

前記熱処理は100～600℃で行うことが好ましい。

前記処理前の多孔質フィルムは、メソ孔を有するフィルムであることが好まし

5 い。

さらに、前記処理前の多孔質フィルムの平均細孔径は、0.5～10nmの範囲にあることが好ましい。

前記有機ケイ素化合物は環状シロキサンであることが好ましい。

本発明の改質された多孔質フィルムは前記の方法で得られることを特徴とする。

10 また、本発明の半導体用材料は、前記改質された多孔質フィルムからなることを特徴とする。

さらに、本発明の半導体装置は前記半導体材料が用いられてなることを特徴とする。

本発明により、光機能材料や電子機能材料に用いることのできる疎水性と機械  
15 強度がともに優れる多孔質フィルムを提供することができ、これは半導体用材料としての層間絶縁膜に好適に用いることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明に係る疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質フィルムは、多孔質  
20 フィルムに特定の構造単位および特定のSiに結合した基をもつ有機ケイ素化合物を接触させ、金属触媒を用いることなく熱処理することにより得られる。まず、改質処理に用いられる多孔質フィルムについて説明する。

#### 多孔質フィルム

ここでいう多孔質とは、水分子が外部から自由に浸入でき、かつ、直径（本発  
25 明において細孔の直径とは最大内接円の直径を意味する。）が100nmより小さい開孔部を持ち、開孔部からの最大深さが開孔部の直径より大きな細孔を多数有する構造をいう。この細孔には、粒子を圧縮して得られるフィルムなどの場合、粒子間



の空隙も含まれる。

また、本発明の改質処理に用いられる多孔質フィルムは、主としてS i - O結合からなる多孔質フィルムであって、部分的に有機元素が含まれていても構わない。S i - O結合からなるとは、1つのS i 原子に少なくとも2つ以上のO原子が結合  
5 し、そのO原子を介して他のS i 原子が結合されている構造からなることを言い、それ以外は特に限定されない。例えば、部分的に、ケイ素に水素、ハロゲン、アルキル基やフェニル基、あるいはこれらを含む官能基が結合されていても構わない。

多孔質フィルム中のS i とOの割合はX P Sによる元素分析で確認され、 $0.5 \leq \text{S i} / \text{O}$  (原子比)  $\leq 1.0$  の範囲にあり、S i の重量分率が40重量%以上  
10 であることが好ましい。また、S i - Oの結合はI Rにより確認できる。一般的なものとしては、シリカ、水素化シルセスキオキサン、メチルシルセスキオキサン、水素化メチルシルセスキオキサン、ジメチルシロキサンなどからなるフィルムがあげられる。

また、本発明の多孔質フィルムは、その表面を、メチル基、水素基等を有する  
15 一般に知られた表面処理剤であらかじめ処理されたものであっても構わない。例えば、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、トリメチルシリルクロライド(TMSC)、あるいはモノシランなどで処理された多孔質フィルムも使用できる。

本発明において改質される多孔質フィルムは、メソ孔を有するものであることが好ましい。また、平均細孔径は0.5 nm ~ 10 nmの範囲にあることが好まし  
20 い。この範囲であれば、後述する改質処理により、十分な機械強度と低誘電率を両立させて達成することができる。

一般的には、フィルムの平均細孔径は3検体全自動ガス吸着量測定装置オート  
ソープ-3 B型(カンタクローム社製)を使用して測定することができる。この場合の測定は、液体窒素温度下(77 K)における窒素吸着法で実施され、比表面積  
25 はB E T法、細孔分布はB J H法により求めることができる。

本発明において改質される多孔質フィルムは、上記のものであれば特に限定されないが、その製造方法により分けると、(1)アルコキシシランをゾルゲル法によ

り成膜して多孔質化したフィルム、(2)シリカゾルと有機化合物を自己組織化させ、成膜後有機化合物を除去することで多孔質化したフィルム、(3)基板表面にゼオライトを結晶成長させることで多孔質化したフィルムなどを挙げることができる。

これらの製造方法に得られる多孔質フィルムに関して以下に説明する。

5 (1) アルコキシシランをゾルゲル法により成膜して多孔質化したフィルム

この方法では、多孔質化したフィルムが得られるのであれば、その製造方法は特に限定されないが、具体的には以下の例のようにして製造することができる。

まず、成膜するための塗布液を調製する。塗布液は、それぞれ後述するような成分であるアルコキシシラン、触媒、および水、さらに必要に応じて溶媒を添加して、

10 0℃～70℃、好ましくは30～50℃で、数分～5時間、好ましくは1～3時間攪拌して得ることができる。はじめに、上記各成分について説明する。

(アルコキシシラン)

多孔質フィルムの製造に用いられるアルコキシシランは、特に限定されるものではないが、具体例としてテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ  
15 イソプロポキシシラン、テトラブチルシラン等の4級アルコキシシラン；トリメトキシフルオロシラン、トリエトキシフルオロシラン、トリイソプロポキシフルオロシラン、トリブトキシフルオロシラン等の3級アルコキシフルオロシラン； $\text{CF}_3$   
( $\text{CF}_2$ )<sub>3</sub> $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
20 ( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub> $\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub> $\text{CF}(\text{CF}_2)_6$   
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub> $\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
25  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、  
( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub> $\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub> $\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2$

CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>等のフッ素含有アルコキシシラン；トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリエトキシプロピルシラン等の3級アルコキシアルキルシラン；トリメトキシフェニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、トリメトキシクロロフェニルシラン、トリエトキシクロロフェニルシラン等の3級アルコキシアリールシラン；トリメトキシフェネチルシラン、トリエトキシフェネチトリエトキシフェネチルシラン等の3級アルコキシフェネチルシラン；ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン等の2級アルコキシアルキルシラン等が挙げられる。これらのうちでは、テトラエトキシシランを用いることが好ましい。

これらのアルコキシシランは、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いることができる。

(触媒)

塗布液の調製に用いられる触媒としては、酸触媒またはアルカリ触媒から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

酸触媒としては、無機酸および有機酸を挙げることができ、無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、臭化水素酸などを挙げることができる。また、有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、

リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ペンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、  
5 リンゴ酸などを挙げるができる。

アルカリ触媒としては、アンモニウム塩および窒素含有化合物を挙げるができる、アンモニウム塩としては、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどを挙げるができる。窒素含有化合物としては、例えばピ  
10 リジン、ピロール、ピペリジン、1-メチルピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、ピペラジン、1-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、ピロリジン、1-メチルピロリジン、ピコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、  
15 ジアザビシクロオクテン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、2-ピラゾリン、3-ピロリン、キヌキリジン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、N, N-ジメチルアミン、N, N-ジエチルアミン、N, N-ジプロピルアミン、N, N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどを挙げるこ  
20 とができる。

(溶媒)

塗布液調製に使用できる溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチル  
25 ブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-

- エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルピノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4、2-メチルペンタンジオール-2, 4、ヘキサンジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4、2-エチルヘキサンジオール-1, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコール

モノ-*n*-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコール、ジ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒などを挙げることができる。

溶媒は、これらから選ばれる1種単独でも2種以上を組み合わせても使用すること

ができる。

これらの各成分の添加方法は任意であり、添加順序も特に制限されないが、好ましくは、アルコキシシランへの水の添加は、アルコキシシランの加水分解、脱水縮合を制御するために、二回に分けて行うのがよい。1回目の水の添加では加水分解、脱水縮合を完了させないために水／アルコキシシランのアルコキシ基（モル比）  
5  $= 0.1 \sim 0.3$  で、好ましくは  $0.2 \sim 0.25$  で添加するのがよい。2回目の水添加は任意でよいが、好ましくは水／アルコキシシランのアルコキシ基（モル比） $= 1 \sim 10$  で添加するのがよい。1回目と2回目の水添加の間の時間は特に制限はなく任意に設定できる。添加する触媒量は反応を促進させることができる程度であればよく、好ましくはアルコキシシラン：触媒  $= 1 : 0.1 \sim 0.001$  のモル比  
10 で添加する。溶媒で希釈する場合はおよそ  $1 \sim 100$  倍、好ましくは  $3 \sim 20$  倍に希釈して用いる。

これらのアルコキシシラン、触媒、および水、さらに必要に応じて溶媒を添加して数分～5時間程度攪拌して得られた塗布液を、基板に塗布し、多孔質フィルム  
15 の前駆体を得る。フィルムの多孔質化の条件は、用いる溶媒やアルコキシシランの種類を変えることにより制御でき、乾燥、焼成による溶媒の蒸発、あるいは加水分解で生じるアルコール成分の除去により細孔が形成され、多孔質フィルムが得られる。

多孔質フィルムを形成する場合に用いる基板としては、一般的に用いられるものであれば何れのものも使用できる。例えば、ガラス、石英、シリコンウエハー、  
20 ステンレス等が挙げられる。また、板状、皿状等の何れの形状であってもよい。

基板に塗布する方法としては、例えば、スピコート法、キャストイング法、ディップコート法等の一般的な方法が挙げられる。スピコート法の場合、スピナー上に基板を置き、該基板上に試料を滴下し、 $500 \sim 10000$  rpm で回転させることにより、フィルム表面が平滑性に優れる均一な膜厚の多孔質フィルムが得  
25 られる。

溶媒やアルコキシシランの加水分解で生じるアルコール成分の除去のために行

う乾燥、焼成において、乾燥条件は特に限定されず、溶媒やアルコール成分が蒸発できればよい。焼成条件も特に限定されず、焼成によりフィルム中のシラノール基の縮合がさらに促進されていけばよい。したがって、焼成雰囲気も、大気中、不活性ガス中、真空中のいずれでも行うことができる。但し、フィルム中にHやメチル基などが存在する場合にはこれらが分解しない温度で焼成することが望ましい。具体的には、250～450℃の範囲で、窒素中での焼成が好ましい。

また、表面張力の小さい有機溶媒や超臨界流体により、溶媒やアルコキシシランの加水分解で生じるアルコール成分を除去することもできる。特に、圧力と温度を調節し表面張力がない超臨界流体による除去は、フィルムの細孔がつぶれず、非常に多孔質なものが得られるので好ましい。

このような製造方法では、多孔質フィルムは、自立した状態、または基板に固着した状態で得られる。得られたフィルムの細孔は、フィルムの断面TEM観察や細孔分布測定により、平均細孔径で0.5nm～10nmを有することを確認することができる。また、フィルムの厚さは製造条件によっても異なるが、およそ0.05～2μmの範囲である。

(2) アルコキシシランをゾルゲル法により成膜する際にシリカゾルと有機化合物を自己組織化させ、成膜後有機化合物を除去することで多孔質化したフィルム

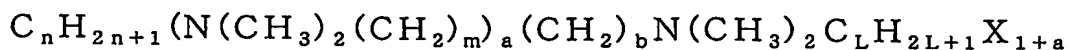
アルコキシシランをゾルゲル法により成膜する際にシリカゾルと有機化合物を自己組織化させ、成膜後有機化合物を除去することで多孔質化したフィルムは、上述の(1)のフィルムの製造において、アルコキシシランを用いて塗布液を調製する過程で、さらに細孔形成剤(鑄型)として、例えば界面活性剤のような有機化合物を添加した塗布液から得られる。

上記界面活性剤としては、通常、長鎖アルキル基および親水基を有する化合物を使用することができる。長鎖アルキル基としては、好ましくは炭素原子数8～24のもの、さらに好ましくは炭素原子数12～18のものが望ましく、また、親水基としては、例えば、4級アンモニウム塩の基、アミノ基、ニトロソ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等が挙げられ、なかでも4級アンモニウム塩の基、または



ヒドロキシシル基であることが望ましい。

そのような界面活性剤として具体的には、一般式



- (式中、aは0～2の整数、bは0～4の整数、nは8～24の整数、mは0～12の整数、Lは1～24の整数であり、Xはハロゲン化物イオン、 $HSO_4^-$ または1価の有機アニオンである。)で表されるアルキルアンモニウム塩の使用が好ましい。

- 上記一般式で表される界面活性剤は、塗布液中でミセルを形成し、規則的に配列する。本発明においては、このミセルが鑄型となつて、アルコキシシランの加水分解、脱水縮合で得られるシリカと界面活性剤とが複合体をつくる。次いで、鑄型の界面活性剤を除去することにより均一で規則的な配列の細孔を有する多孔質フィルムを調製することができる。

- また、界面活性剤としては、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物も使用できる。ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。

- このようなポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物として具体的には、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのエーテル型化合物；ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げる  
ことができる。

- 本発明において、界面活性剤は、以上から選ばれる1種単独でも2種以上を組み合わせても用いることができる。

アルコキシシランと触媒、および水の添加比率は上述の(1)の場合と同様で

あるが、界面活性剤の添加量はアルコキシシランに対するモル比で0.002～0.06倍であることが好ましく、さらに好ましくは0.005～0.15倍である。上記界面活性剤の添加される際の形態は問われず、固体状態、液体状態、溶媒に溶解した状態の何れの形態であってもよい。

- 5       上記界面活性剤とアルコキシシランとの組み合わせ、モル比などを変えることにより、上記(2)の方法に従い、2D-ヘキサゴナル構造、3D-ヘキサゴナル構造、キュービック構造などの周期的な細孔構造を有する多孔質フィルムを製造することができる。

- 10       このような多孔質フィルムを得るには、前記のようにして調製された塗布液を、上述した(1)の方法と同様に、基板に塗布し、乾燥させた後、さらに、焼成または有機溶媒による抽出により界面活性剤を除去すればよい。得られた多孔質フィルムの細孔は、フィルムの断面TEM観察や細孔分布測定により、平均細孔径1nm～10nmを有することを確認することができる。また、2D-ヘキサゴナル構造、3D-ヘキサゴナル構造、キュービック構造などの周期的な細孔構造を有する場合  
15       には、X線回折(CuK $\alpha$ )により、面間隔が1.3nm～13nmの範囲の回折ピークを確認することができる。

- 得られた多孔質フィルムがキュービック構造の細孔を有し、特に、細孔内に細孔壁の離間距離が1～40Å、好ましくは2～25Åの範囲の細孔狭部を有する場合  
20       には、後述する改質処理によって、該狭部は容易に閉塞することができ、細孔狭部の少なくとも一部が閉塞された多孔質フィルムを得ることができる。このような細孔狭部の大きさの測定は、電子線構造解析法において確認される。このようにして得られる多孔質フィルムは疎水性に優れ、さらに半導体材料に用いた場合には、バリアメタルの拡散を防止することのできる多孔質フィルムとすることができる。

- この細孔狭部を有する多孔質フィルムは、キュービック構造を有する多孔質フ  
25       ィルムのほかに、細孔内に狭部が形成された2D-ヘキサゴナル構造や3D-ヘキサゴナル構造を有する多孔質フィルムでも得られる。

例えば、界面活性剤とシリコーンオイルとの存在下で、アルコキシシランを部

分的に加水分解、脱水縮合することにより、塗布液を調製する。この場合、界面活性剤とシリコンオイルとを予め混合して混合溶液を調製し、それを部分的に加水分解、脱水縮合されているアルコキシシランに添加することが好ましい。ここで部分的に加水分解、脱水縮合されているとは、混合溶液がゲル化せずに流動化する状態をいう。一般的には粘度が $10^5$  poiseを超えるとゲル化したとみなせるのでこれ以下の状態である。

このように塗布液を調製することにより、シリコンオイルを中心として界面活性剤が配列し、ミセルを形成すると考えられる。その後、塗布液を基板に塗布し、乾燥させた後、さらに、焼成により界面活性剤を除去すると、ミセルの中心部に取り込まれたシリコンオイルが多孔質フィルムの細孔内表面に付着した状態で残留するため、上述の狭部を形成すると考えられる。

上記シリコンオイルとしては、特に限定されないが、ポリジメチルシロキサンを主成分とする有機ケイ素化合物が挙げられる。そのようなものとして、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルシロキサンとポリジメチルシロキサンのコポリマー、ポリフェニルメチルシロキサンとポリジメチルシロキサンのコポリマー、ポリ-3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルシロキサンとポリジメチルシロキサンのコポリマー、ポリエチレンオキシドとポリジメチルシロキサンのコポリマー、ポリプロピレンオキシドとポリジメチルシロキサンのコポリマー、ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとポリジメチルシロキサンのコポリマー、ヒドリド末端ポリジメチルシロキサン、ポリメチルヒドリドシロキサンとポリジメチルシロキサンのコポリマー、シラノール末端ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

本発明において用いられるシリコンオイルは、これらの中から選ばれる1種単独でも2種以上を組み合わせても用いることができる。

シリコンオイルの添加量は、アルコキシシランの100重量部に対して、好ましくは1~100重量部、さらに好ましくは5~50重量部の範囲である。シリコンオイルの添加量を上記範囲にすることにより、細孔内に狭部が形成された多

孔質フィルムを容易に調製することができる。

細孔狭部の少なくとも一部が閉塞された多孔質フィルムにおいて、細孔狭部が閉塞されたこと、および疎水性の向上は、後述する比誘電率測定とフィルム断面のTEM観察をすることで確認される。

5 (3) 基板表面にゼオライトを結晶成長させることで多孔質化したフィルム

基板表面にゼオライトを結晶成長させることで多孔質化したフィルムが得られる。その製造法は特に限定されないが、具体的には例えば以下のように製造することができる。

10 (A) アルコキシシランやコロイダルシリカなどをシリカ源とし、有機アミンを鑄型にして水熱合成することによって得られるゼオライトの微結晶を含有する塗布液を、基板に塗布し、乾燥、焼成して製造する。

(B) アルコキシシランやコロイダルシリカなどをシリカ源とし、有機アミンを鑄型にして水熱合成することによって得られるゼオライトの微結晶を含有する塗布液に、界面活性剤を添加した後、基板に塗布し、乾燥、焼成して製造する。

15 (C) アルコキシシランやコロイダルシリカなどをシリカ源とし、有機アミンを鑄型にして水熱合成する際に、基板を挿入し基板表面にゼオライトを結晶成長させた後、乾燥、焼成して製造する。

(D) シリカゲルを基板に塗布したものを、有機アミンを含む水蒸気中でゼオライト結晶化させた後、乾燥、焼成して製造する（ドライゲルコンバージョン）。

20 上記の製造に用いることのできる有機アミンとしては、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラペンチルアンモニウム、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピペリジン、シクロヘキシルアミン、ネオペンチルアミン、イソプロピルアミン、*t*-ブチルアミン、2-メチルピリジン、N, N'-ジメチルベンジルアミン、N, N'-ジエチルエタノールアミン、ジ(*n*-ブチル)アミン、  
25 ジ(*n*-ペンチル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、N, N'-ジメチルエタノールアミン、コリン、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ(2,

2, 2) オクタン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルピペリジン、キヌクリジン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアザピシクロ(2, 2, 2)オクタンジヒドロキシド、エチレンジアミン、2-イミダゾリドン等が挙げられる。

- 5 得られた多孔質フィルムは、X線回折(CuK $\alpha$ )により得られる回折ピークから、ゼオライト構造を有することが確認される。

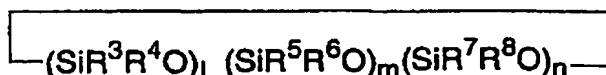
#### 多孔質フィルムの改質方法

- 本発明の多孔質フィルムの改質方法は、上記のような多孔質フィルムに、Si-X-Si結合単位(XはO, NR, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>又はC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>を示し、RはC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>又はC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>を示し、mは1~6の整数、nは1又は2である。)を1つ以上、かつ  
10 Si-A結合単位(AはH, OH, OC<sub>e</sub>H<sub>2e+1</sub>又はハロゲン原子を示し、同一分子内のAは同じでも異なってもよく、eは1~6の整数である。)を2つ以上有する有機ケイ素化合物を接触させ、金属触媒を用いることなく熱処理することによって、疎水性と機械強度を向上させる方法である。

- 15 上記Si-X-Si結合単位を1つ以上、かつSi-A結合単位を2つ以上有する有機ケイ素化合物のなかでは、100~600℃の温度範囲のいずれかの温度において蒸気圧を示し、かつその化合物だけが存在する状態で分解することのないものが好ましい。また、有機ケイ素化合物は、多孔質フィルムの細孔内に十分拡散する分子径のものである必要があり、分子量としては、900以下、70以上のものが好ましく、600以下、120以上のものがより好ましく、300以下、170以上のものがさらに好ましい。

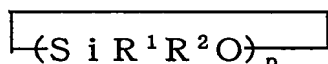
そのような有機ケイ素化合物としては、環状シロキサン、環状シラザンなどの環状有機ケイ素化合物、その他の非環状有機ケイ素化合物があげられる。なかでも環状シロキサンが好ましい。

- 25 上記有機ケイ素化合物として、より具体的には、一般式(I)



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれH、OH、 $C_6H_5$ 、 $C_aH_{2a+1}$ 、 $CF_3(CF_2)_b(CH_2)_c$ 、 $C_dH_{2d-1}$ 、 $OC_eH_{2e+1}$ 、又はハロゲン原子を示し、aは1～3の整数、bは0～10の整数、  
 5 cは0～4の整数、dは2～4の整数、eは1～6の整数であり、Lは0～8の整数、mは0～8の整数、nは0～8の整数、かつ $3 \leq L+m+n \leq 8$ であり、式中にSi-A結合単位(AはH、OH、 $OC_eH_{2e+1}$ 、又はハロゲン原子を示し、同一分子内のAは同じでも異なってもよい。)が少なくとも2つ以上含まれる。)で表される少なくとも1種の環状シロキサンが望ましい。

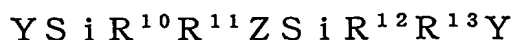
10 より好ましくは、一般式



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれH、OH、 $C_6H_5$ 、 $C_aH_{2a+1}$ 、 $CF_3(CF_2)_b(CH_2)_c$ 、 $C_dH_{2d-1}$ 、 $OC_eH_{2e+1}$ 、又はハ  
 15 ロゲン原子を示し、aは1～3の整数、bは0～10の整数、cは0～4の整数、dは2～4の整数、eは1～6の整数であり、pは3～8の整数であり、式中にSi-A結合単位(AはH、OH、 $OC_eH_{2e+1}$ 、又はハロゲン原子を示し、同一分子内のAは同じでも異なってもよい。)が少なくとも2つ以上含まれる。)で表される少なくとも1種の環状シロキサンが望ましい。

20 具体的には、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)メチルシクロトリシロキサン、トリフェニルトリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロペンタシロキサン等の環  
 25 状シロキサンが挙げられる。これらのなかでは、特に1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。

また、前記の有機ケイ素化合物としては、一般式 (II)



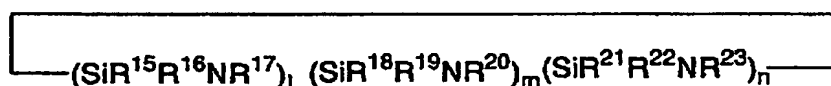
(式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれH、 $C_6H_5$ 、 $C_aH_{2a+1}$ 、 $CF_3(CF_2)_b(CH_2)_c$ 、 $OC_eH_{2e+1}$ 、又はハロゲン原子を示し、 $a$ は1～3の整数、 $b$ は0～10の整数、 $c$ は0～4の整数、 $e$ は1～6の整数であり、 $Z$ は、O、 $(CH_2)_d$ 、 $C_6H_4$ 、 $(OSiR^aR^b)_nO$ 、 $OSiR^cR^dQSIR^eR^fO$ 、または $NR^g$ であり、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$ は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれH、OH、 $C_6H_5$ 、 $C_aH_{2a+1}$ 、 $CF_3(CF_2)_b(CH_2)_c$ 、ハロゲン原子、または $OSiR^hR^iR^j$ を示し、 $a$ は1～3の整数、 $b$ は0～10の整数、 $c$ は0～4の整数であり、 $d$ は1～2の整数、 $n$ は1～10の整数であり、 $Q$ は $(CH_2)_m$ 又は $C_6H_4$ を示し、 $m$ は1～6の整数であり、 $R^h$ 、 $R^i$ 、 $R^j$ は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれHまたは $CH_3$ であり、 $R^g$ は、 $(CH_2)_p$ 又は $C_6H_4$ を示し、 $p$ は1～6の整数であり、2つの $Y$ は、同一でも異なってもよく、H、OH、 $C_6H_5$ 、 $C_aH_{2a+1}$ 、 $CF_3(CF_2)_b(CH_2)_c$ 、 $OC_eH_{2e+1}$ 、又はハロゲン原子を示し、 $a$ は1～3の整数、 $b$ は0～10の整数、 $c$ は0～4の整数、 $e$ は1～6の整数であり、式中に現れた $R^a$ 又は $R^b$ 、 $R^c$ 又は $R^d$ 、 $R^e$ 又は $R^f$ 、2つの $Y$ のうち少なくともいずれか2つ以上はH、OH、 $OC_eH_{2e+1}$ 、又はハロゲン原子である。)

で表される少なくとも1種の有機ケイ素化合物も使用することができる。

具体的には、1，2-ビス（テトラメチルジシロキサニル）エタン、1，3-ビス（トリメチルシロキシ）-1，3-ジメチルジシロキサン、1，1，3，3-テトライソプロピルジシロキサン、1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン、1，1，3，3-テトラエチルジシロキサン、1，1，3，3-テトラフェニルジシロキサン、1，1，4，4-テトラメチルジシルエチレン、1，1，3，3，5，5-ヘキサメチルトリシロキサン、1，1，3，3，5，5-ヘキサエチルトリシロキサン、1，1，3，3，5，5-ヘキサイソプロピルトリシロキサン、1，1，3，3，5，5，7，7-オクタメチルテトラシロキサン、1，1，1，3，5，

5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、1, 3-ジメチルテトラメトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルジエトキシトリシロキサン、テトラメチルー1, 3-ジメトキシジシロキサン等のシロキサン化合物が挙げられる。

さらに、前記の有機ケイ素化合物としては、一般式 (Ⅲ)



(式中、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれH、OH、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_b(\text{CH}_2)_c$ 、 $\text{OC}_e\text{H}_{2e+1}$ 、またはハロゲン原子を示し、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{23}$ は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれ $\text{C}_6\text{H}_5$ 、または $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ を示し、 $a$ は1～2の整数、 $b$ は0～10の整数、 $c$ は0～4の整数、 $e$ は1～6の整数であり、 $L$ は0～8の整数、 $m$ は0～8の整数、 $n$ は0～8の整数、かつ $3 \leq L+m+n \leq 8$ であり、式中にSi-A結合単位(AはH、OH、 $\text{OC}_e\text{H}_{2e+1}$ 、又はハロゲン原子を示し、同一分子内のAは同じでも異なってもよい。)が少なくとも2つ以上含まれる。)で表される少なくとも1種の環状シラザンもまた使用することができる。

具体的には、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 3, 5, 7-テトラエチルー2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシラザン、1, 2, 3-トリエチルー2, 4, 6-トリエチルシクロトリシラザン等の環状シラザン化合物が挙げられる。

上記有機ケイ素化合物を本発明の多孔質フィルムの改質に用いる場合、一般式 (Ⅰ) で表される環状シロキサン、一般式 (Ⅱ) で表される有機ケイ素化合物及び一般式 (Ⅲ) で表される環状シラザンの中から選ばれる1種単独でも2種以上組み合わせてもよい。これらの中では、一般式 (Ⅰ) で表される環状シロキサンが好ましい。

多孔質フィルムと上記有機ケイ素化合物との接触は、液相あるいは気相雰囲気



下で実施できる。接触処理を液相で実施する場合は有機溶媒を用いて実施しても良い。使用し得る有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ペンゼン、トルエン、キシレン等のアリアルカン類等が挙げられる。  
5 有機溶媒中で処理する場合には上記有機ケイ素化合物の濃度は特に制限はなく任意の濃度で実施することが可能である。

接触処理を気相で実施する場合は、上記有機ケイ素化合物をガスで希釈してもよい。使用し得る希釈ガスとしては、空気、窒素、アルゴン、水素等が挙げられる。  
10 また、ガスで希釈する代わりに減圧下で実施することも可能である。処理雰囲気としては気相雰囲気下の方が、溶媒回収や乾燥工程が不要となるため好ましい。有機ケイ素化合物をガスで希釈する場合、有機ケイ素化合物の濃度は0.1 vol %以上であれば特に制限されない。また、任意に希釈された有機ケイ素化合物含有ガスは通気させながら接触させても、ガスをリサイクルさせながら接触させても、ある  
15 いは密閉容器中に封じ込めた状態で接触させてもよい。

多孔質フィルムと上記有機ケイ素化合物との熱処理温度は100～600℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは300～450℃の範囲である。加熱方法は、基板温度を均一にできる方法であれば、ホットプレート式でも、電気炉式でもよく、特に制限はない。熱処理温度がこの範囲内であれば、温度が低いために  
20 処理が進まないということがなく、また、温度が高すぎて好ましくない反応を起こすこともなく、効率良く熱処理が進行する。多孔質フィルムの昇温は熱処理温度まで徐々に加熱してもよいし、あるいは熱処理温度が焼成温度より低いのであれば、その温度に達した雰囲気中へ一気に挿入しても特に問題はない。多孔質フィルムを焼成後、引き続いて上記熱処理を行うことも可能である。多孔質フィルムと上記有  
25 機ケイ素化合物の熱処理に要する時間は、処理温度にもよるが、通常、数分～40時間、好ましくは10分～24時間である。

本発明において疎水性と機械強度が向上するのは、多孔質フィルム表面に存在

するシラノール基と前記有機ケイ素化合物との反応が主たる要因と推察される。このシラノール基は、主としてSi-O結合からなる多孔質フィルムの表面に、一般的に存在している。特に多孔質のものの場合には、その細孔内部にシラノール基が多く存在する。疎水基などを導入することによってシラノール基を減少させることもできるが、それでも、600℃までの熱処理ではシラノール基を完全に取り除くことは困難である。熱処理温度が上昇すれば脱水反応がさらに進行するためシラノール基は減少する。従って、多孔質フィルムに水を添加することは、加水分解によりシラノール基が増えるので、有機ケイ素化合物が反応しやすくなり、疎水性と機械強度を向上させる改質処理のためには好ましい。

- 10       以上の理由から改質処理は、多孔質フィルムと上記有機ケイ素化合物を接触させる際に、水を添加して行っても良い。水の添加量は、多孔質フィルムに接触させる有機ケイ素化合物の種類に合わせて適切な量が決められるが、気相での処理の場合、好ましくは0.05～25kPaの分圧に相当する範囲の量が好ましい。この範囲内であれば、水の添加が少なすぎて効果が現れないということもなく、また、
- 15       多すぎて細孔構造が崩壊するという悪影響を及ぼすこともない。また、水の添加時の温度は反応温度以下であれば特に制限はない。添加方法についても特に制限はないが、有機ケイ素化合物との接触前に添加しておくのが好ましい。この場合、気相中に存在する水の影響によりフィルム表面以外の場所で反応するということがないので、上記有機ケイ素化合物により効率的に処理できる。

- 20       前述したように、多孔質フィルムは、前記有機ケイ素化合物と接触させて熱処理することにより疎水性と機械強度が向上する。これは、該有機ケイ素化合物が多孔質フィルム表面において反応し、表面と結合したもの或いはそれに他の有機ケイ素化合物が重合したもの、または、有機ケイ素化合物が重合したもののいずれかからなる反応物により、表面の少なくとも一部に被膜が形成され、その結果、疎水性
- 25       を発現するだけではなく、機械強度も向上するものと考えられる。ここでいう多孔質フィルム表面とは、フィルムの外表面のみならず細孔内表面をも含む。

このような本発明による多孔質フィルムの改質の反応機構は明らかではないが、

例えばシリカフィルムの場合、フィルム表面のシラノール基と有機ケイ素化合物が結合する。表面と結合した有機ケイ素化合物と有機ケイ素化合物が反応（重合）してシロキサンポリマーが成長する。それらと、別の表面のシラノール基に結合した有機ケイ素化合物やシロキサンポリマーが結合することが推測される。

5       このような反応が細孔内で起こる場合には、反応した有機ケイ素化合物は、フィルム細孔内の表面上を這う蔦のような構造を形成して被覆すると考えられるが、細孔直径が数nmの細孔内においては支柱のような橋かけ構造も形成し得ると推測される。このような細孔内に形成される特異な構造が、疎水性を発生すると同時に、従来知られていなかった機械強度の発現にも寄与しているものと推察される。

10       従って、この反応はフィルムの細孔内表面で進行する必要がある、そのためには、熱処理可能な温度100～600℃において、触媒を、供給された有機ケイ素化合物とともに存在させないことが望ましく、特に触媒を有機ケイ素化合物に同伴させることは好ましくない。多孔質フィルム中に触媒が存在することは特に問題ではないと考えられるが、触媒が金属である場合には、フィルム中に金属が残留することになり、フィルムの比誘電率を上昇させるため好ましくない。従って、本発明  
15       の改質処理は、金属触媒を用いることなく熱処理することが重要な要件である。

ところで、前記有機ケイ素化合物以外のシリル化剤、例えばヘキサメチルジシラザン（HMDS）を用いる、従来の疎水化法では、フィルム表面のシラノール基がトリメチルシリル基に変わるだけであり、膜自体の顕著な機械強度の向上は期待  
20       できない。そのため、従来疎水化のために用いられて来たシリル化剤としてのシラン化合物を補強剤としても用いることは困難である。従って、改質処理剤としての有機ケイ素化合物は、フィルム表面でのみ結合を形成し、処理剤自体は分解反応などを起こさず骨格を維持できるものが望ましい。

本発明の改質処理に用いる有機ケイ素化合物は、 $\text{Si}-\text{X}-\text{Si}$ 結合単位（X  
25       はO、NR、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 又は $\text{C}_6\text{H}_4$ を示し、Rは $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 又は $\text{C}_6\text{H}_5$ を示し、mは1～6の整数、nは1又は2である。）を1つ以上、かつ $\text{Si}-\text{A}$ 結合単位（AはH、OH、 $\text{OC}_6\text{H}_{5+1}$ 又はハロゲン原子を示し、同一分子内のAは同じでも異なって

いてもよく、 $e$ は1～6の整数である。)を2つ以上有するので、疎水性と機械強度を共に向上させることができる。

$X$ は $Si$ と熱処理においても強固に結合しているものであれば特に限定はされないが、多孔質フィルムが主として $Si-O$ 結合からなる構造であるため、 $O$ であることが好ましい。また、上記 $Si-X-Si$ 結合単位は疎水性と機械強度を向上させるためには1～6個あれば効果を発現できるが、好ましくは2～4個が連続してつながっているものが好ましく、さらには環状になっているのがより好ましい。また、上記 $Si-A$ 結合単位は2個以上あれば特に個数に制限はない。

$Si-A$ 結合単位のなかでは、特に $Si-H$ 結合単位が好ましい。有機ケイ素化合物は水との反応で $Si-OH$ が形成され、これが他の $OH$ 基と脱水縮合反応を起こす。 $Si-H$ の場合には、表面に存在する $Si-OH$ と直接脱水素反応することができる。有機ケイ素化合物として、はじめから $OH$ 基を有しているものを用いても良いが、この場合反応性が高いため、細孔内に拡散して細孔内表面と反応する割合は減少すると思われる。 $A$ が水素、アルコキシ基、ハロゲン原子の場合での反応性を比較すると、ハロゲン原子>アルコキシ基>水素の順になる。

$Si-A$ 結合単位を有する有機ケイ素化合物としては沸点が低く扱いやすいものの、また、立体障害が少なく拡散しやすいものが望まれる。 $A$ がハロゲン原子の場合は、反応しやすいために、前述のように細孔内に拡散して、細孔内表面と反応する割合は減少すると思われる。また、 $A$ がアルコキシ基( $OR$ )の場合は、メソ孔のなかでの拡散が遅く、また反応によって生成するアルコールは水と相互作用して、 $Si-OR$ が水と反応するのを阻害すると考えられる。以上のことから、 $Si-A$ 結合単位のなかでは $Si-H$ 結合単位が、本発明の目的に対し最も効果があると推察される。

本発明の疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質フィルムを得るために用いられる多孔質フィルムは、自立膜の状態であっても、基板に成膜された状態であってもかまわない。また、多孔質フィルムは前記有機ケイ素化合物による処理後に、曇りや着色等の不具合が発生することはないため、透明なものが必要な場合にも用

いることができる。

本発明において多孔質フィルムの疎水性は、比誘電率を測定することで確認される。比誘電率が高いことは疎水性が不十分であることを示す。比誘電率の測定は、シリコンウエハーの表面上に形成した多孔質フィルム面とシリコンウエハーの裏面  
5 とに蒸着法によりアルミニウム電極を作成し、25℃、相対湿度50%の雰囲気下、周波数100kHzにて常法により行うことができる。

また、本発明の多孔質フィルムの機械強度は、ナノインデント測定によりフィルムの弾性率を測定することで確認される。本発明において、ナノインデント測定は、Hysitron製Triboscope Systemを用いて実施した。

10 本発明の改質された多孔質フィルムは、疎水性と機械強度の両方に優れるため、層間絶縁膜、分子記録媒体、透明導電性フィルム、固体電解質、光導波路、LCD用カラー部材などの光機能材料、電子機能材料として用いることができる。特に、半導体用材料としての層間絶縁膜には、強度、耐熱性、低誘電率が求められており、本発明で得られる疎水性と機械強度に優れる多孔質フィルムが好ましく適用される。  
15 従来このような多孔質フィルムからなる低誘電率の半導体用材料は作成できなかったが、本発明により可能となり、半導体装置に用いることができるようになった。

次に、本発明の改質された多孔質フィルムを層間絶縁膜として用いた半導体装置の例について具体的に説明する。

まず、前述のようにして、シリコンウエハー表面上に、多孔質フィルムを形成  
20 し、該多孔質フィルムを前記有機ケイ素化合物と接触させ改質する。次いで、改質された多孔質フィルムをフォトリソストによりパターンニングし、そのパターンに従ってエッチングする。レジストを除去したのち、気相成長法により多孔質フィルム表面及びエッチングされた部分の表面に窒化チタン(TiN)や窒化タンタル(TaN)などからなるバリア膜を形成する。その後、メタルCVD法、スパッタリング法あるいは電解メッキ法により銅膜を形成し、さらにCMP(Chemical  
25 Mechanical Polishing)により不要の銅膜を除去して回路配線を作成する。次いで、キャップ膜(例えば炭化ケイ素からなる膜)を表面に作成

する。さらに必要であれば、ハードマスク（例えば窒化ケイ素からなる膜）を形成し、上記の工程を繰り返すことにより多層化し、得られたウエハーを半導体チップに個片化、パッケージに装着し、本発明に係る半導体装置を製造することができる。

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら

5 の実施例に限定されるものではない。

なお実施例、比較例で用いた試料は、以下のものを用いた。

テトラエトキシシラン（TEOS）：（株）高純度化学研究所製ELグレード、



エタノール：和光純薬工業（株）製電子工業用

10 塩酸：和光純薬工業（株）製超微量分析用

ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマー： $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ （BASF社製Pluronic P123）を70g量りとり、エタノール700gに溶解させ、日本錬水（株）製イオン交換樹脂（SK1BH）を用いてイオン交換し、エタノールを蒸留により除去することで脱金属処理したもの。 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{106}\text{H}$ （BASF社製Pluronic F127）、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{39}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{47}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{39}\text{H}$ （三井武田ケミカル（株）製）も同様に脱金属処理して使用した。

水：Millipore社製純水製造装置にて脱金属処理した水

20 N、N-ジメチルアセトアミド：関東化学（株）製電子工業用

1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン：アヅマックス（株）製

トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル-1-トリエトキシシラン：東京化成工業（株）製、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

25 2-(メトキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル）トリメチルシラン：アヅマックス（株）製、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6-9}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

メチルトリエトキシシラン：東京化成工業（株）製、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン：アヅマックス(株)製、  
 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$

〔実施例 1〕

(塗布液の調製)

- 5        テトラエトキシシラン 10.0 g とエタノール 10 mL とを室温下で混合後、  
1 N 塩酸 1.0 mL を添加攪拌し、さらにエタノール 40 mL を添加して攪拌した。  
この溶液に水 8 mL を添加、攪拌して透明で均一な塗布液を得た。

(成膜)

- 10        調製した塗布液を、8 inch シリコンウエハー表面上に数 mL 滴下し、2000 rpm で 10 秒間回転させて、シリコンウエハー表面に塗布した後、100℃  
で 1 時間乾燥し、さらに 400℃ で 3 時間焼成して、多孔質フィルムを調製した。

(多孔質フィルムの改質)

- 15        上記で得られた多孔質フィルムを石英製反応管に詰め、窒素 500 mL/min 通気下、400℃ で 30 分間放置した。その後、窒素を有機ケイ素化合物として  
1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを入れた 25℃ の蒸発器内  
に通し、反応管内に窒素とともに 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロ  
キサンを導入した。1 時間後、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロ  
キサンの導入を止めて、窒素 500 mL/min 通気下、反応管を 30℃ まで冷却し  
て改質された多孔質フィルムを得た。多孔質フィルムの平均細孔径は 1.5 nm で  
20        あった。平均細孔径は、3 検体全自動ガス吸着量測定装置 オートソーブ-3B 型  
(カンタクローム社製) を使用し、液体窒素温度下 (77 K) における窒素吸着法  
で測定した。

(誘電率と弾性率の測定)

- 25        比誘電率は、基板上の多孔質フィルム表面と基板に用いたシリコンウエハーの  
裏面に蒸着法によりアルミニウム電極を作成して金属-絶縁膜-シリコン-金属構  
造とし、25℃、相対湿度 50% の雰囲気下、周波数 100 kHz、-40 V ~ 40 V の範囲で測定した電気容量と、ディックタック膜厚計により測定した膜厚から

求めた。

多孔質フィルムの弾性率は、Hysitron社製Triboscope Systemを用いるナノインデント測定によった。

多孔質フィルムの改質処理前後の比誘電率と弾性率を表1に示す。

5   〔実施例2〕

テトラエトキシシラン10.0gとエタノール10mLとを室温で混合後、1N塩酸1.0mLを添加攪拌した。この溶液にポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマー（BASF社製Pluronic P123）2.8gをエタノール40mLに溶解した溶液を添加攪拌した。さらに、この溶液に水8mLを添加、  
10   攪拌して透明で均一な塗布液を得た。

実施例1と同様にして多孔質フィルムを調製した。この多孔質フィルムは、X線回折測定の結果、面間隔7.0nmの周期的な2D-ヘキサゴナル構造を保持していた。また、多孔質フィルムの平均細孔径は5.8nmであった。次いで実施例1と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表1に示す。  
15

〔実施例3〕

テトラエトキシシラン10.0gと、エタノール10mLとを室温で混合した後、1N塩酸1.0mLを添加攪拌して（A）成分溶液を得た。また、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル-1-トリエトキシシラン0.1  
20   3gと、2-（メトキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル）トリメチルシラン0.14gと、エタノール10mLとを混合攪拌した後、1N塩酸0.0035mLを添加攪拌して（B）成分溶液を得た。またさらに、ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマー（三井武田ケミカル（株）製）2.9gをエタノール30mLに溶解して（C）成分溶液を得た。この（C）成分溶液に、（B）成分溶液を添加攪拌した。次いで、この（C）成分溶液と（B）成分溶液との混合液を、（A）成分溶液に添加攪拌した。この溶液に水8mLを添加、攪拌して透明で均一な塗布液を得た。  
25



実施例 1 と同様にして多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折により 3D-キュービック構造であることが確認された。また、多孔質フィルムの平均細孔径は 5.3 nm であった。次いで、実施例 1 と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表 1 に示す。

#### 〔実施例 4〕

激しく攪拌しているテトラエトキシシラン 10.0 g に、水 15 g に溶解したテトラプロピルアンモニウムヒドロキサイド 2.7 g を滴下後、そのまま室温下で攪拌しながら 30℃ で 3 日間、熟成した。得られた透明で均一な溶液をテフロンコートしたオートクレーブに入れ、攪拌しながら 80℃ で 3 日間、加熱した。その結果、微結晶が得られた。得られた微結晶は遠心分離機により回収され、pH < 8 になるまでイオン交換水での洗浄、遠心分離を繰り返した。次いで、ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマー（BASF 社製 Pluronic P123）2.8 g をエタノール 40 mL に溶解して得られた溶液を添加して、ゼオライトの微結晶を含有する塗布液を得た。

実施例 1 と同様にして多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折によりゼオライト構造であることが確認された。また、多孔質フィルムはゼオライト由来の細孔のほかに 7.1 nm にピークを持つ細孔を有していた。次いで、実施例 1 と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表 1 に示す。

#### 〔実施例 5〕

テトラエトキシシラン 10.0 g と、エタノール 10 mL とを室温下で混合した後、1 N 塩酸 1.0 mL を添加攪拌して（A）成分溶液を得た。また、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル-1-トリエトキシシラン 0.13 g と、2-（メトキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル）トリメチルシラン 0.14 g とメチルトリエトキシシラン 0.061 g、エタノール 10 mL とを混合攪拌した後、1 N 塩酸 0.0035 mL を添加攪拌して（B）成分溶液を得た。また

さらに、ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマー（BASF社製Pluronic P123）2.8gをエタノール30mLに溶解して（C）成分溶液を得た。この（C）成分溶液に、（B）成分溶液を添加攪拌した。次いで、この（C）成分溶液と（B）成分溶液との混合液を、（A）成分溶液に添加し攪拌した。この溶液に水8mLを添加、攪拌して透明で均一な塗布液を得た。

実施例1と同様にして多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折測定の結果、2D-ヘキサゴナル構造を保持していた。また、多孔質フィルムの平均細孔径は5.5nmであった。次いで実施例1と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表1に示す。

#### 〔実施例6〕

テトラエトキシシラン10.0gと、エタノール10mLとを室温で混合した後、1N塩酸1.0mLを添加攪拌して（A）成分溶液を得た。また、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル-1-トリエトキシシラン0.60gと、2-（メトキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル）トリメチルシラン0.63gとメチルトリエトキシシラン0.14g、エタノール10mLとを混合攪拌した後、1N塩酸0.046mLを添加攪拌して（B）成分溶液を得た。またさらに、ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマー（BASF社製Pluronic P123）2.8gをエタノール30mLに溶解して（C）成分溶液を得た。この（C）成分溶液に、（B）成分溶液を添加攪拌した。次いで、この（C）成分溶液と（B）成分溶液との混合液を、（A）成分溶液に添加し攪拌した。この溶液に水8mLを添加、攪拌して透明で均一な塗布液を得た。

実施例1と同様にして多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折測定の結果、2D-ヘキサゴナル構造を保持していた。また、多孔質フィルムの平均細孔径は5.2nmであった。次いで実施例1と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表1に示す。

## 〔実施例 7〕

テトラエトキシシラン 10.0 g と、エタノール 10 mL とを室温で混合した後、1 N 塩酸 1.0 mL を添加攪拌して (A) 成分溶液を得た。また、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル-1-トリエトキシシラン 0.13 g と、2-(メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル)トリメチルシラン 0.14 g と、エタノール 10 mL とを混合攪拌した後、1 N 塩酸 0.0014 mL を添加攪拌して (B) 成分溶液を得た。またさらに、ポリ(アルキレンオキサイド)ブロックコポリマー (BASF 社製 Pluronic P123) 2.8 g をエタノール 30 mL に溶解して (C) 成分溶液を得た。この (C) 成分溶液に、(B) 成分溶液を添加攪拌した。次いで、この (C) 成分溶液と (B) 成分溶液との混合液を、(A) 成分溶液に添加し攪拌した。この溶液に水 8 mL を添加、攪拌して透明で均一な塗布液を得た。

実施例 1 と同様にして多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折測定の結果、2D-ヘキサゴナル構造を保持していた。また、多孔質フィルムの平均細孔径は 5.5 nm であった。次いで実施例 1 と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表 1 に示す。

## 〔実施例 8〕

テトラエトキシシラン 10.0 g と、エタノール 10 mL とを室温で混合した後、1 N 塩酸 1.0 mL を添加攪拌して (A) 成分溶液を得た。また、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル-1-トリエトキシシラン 0.20 g と、2-(メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル)トリメチルシラン 0.21 g と、エタノール 10 mL とを混合攪拌した後、1 N 塩酸 0.021 mL を添加攪拌して (B) 成分溶液を得た。またさらに、ポリ(アルキレンオキサイド)ブロックコポリマー (BASF 社製 Pluronic P123) 2.8 g をエタノール 30 mL に溶解して (C) 成分溶液を得た。この (C) 成分溶液に、(B) 成分溶液を添加攪拌した。次いで、この (C) 成分溶液と (B) 成分溶液との混合液を、

(A) 成分溶液に添加し攪拌した。この溶液に水 8 mL を添加、攪拌して透明で均一な塗布液を得た。

実施例 1 と同様にして多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折測定の結果、2D-ヘキサゴナル構造を保持していた。また、多孔質フィルム  
5 の平均細孔径は 5.4 nm であった。次いで実施例 1 と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表 1 に示す。

〔実施例 9〕

テトラエトキシシラン 10.0 g と、エタノール 10 mL とを室温で混合した  
10 後、1 N 塩酸 1.0 mL を添加攪拌して (A) 成分溶液を得た。また、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル-1-トリエトキシシラン 0.07 g と、2-(メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル)トリメチルシラン 0.07 g と、エタノール 10 mL とを混合攪拌した後、1 N 塩酸 0.007 mL を添加攪拌して (B) 成分溶液を得た。またさらに、ポリ(アルキレンオキサイド)ブロックコポリマー (BASF 社製 Pluronic P123) 2.8 g をエタノール 30 mL に溶解して (C) 成分溶液を得た。この (C) 成分溶液に、(B) 成分溶液を添加攪拌した。次いで、この (C) 成分溶液と (B) 成分溶液との混合液を、  
15 (A) 成分溶液に添加し攪拌した。この溶液に水 8 mL を添加、攪拌して透明で均一な塗布液を得た。

20 実施例 1 と同様にして多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折測定の結果、2D-ヘキサゴナル構造を保持していた。また、多孔質フィルムの平均細孔径は 5.5 nm であった。次いで実施例 1 と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表 1 に示す。

25 〔実施例 10〕

テトラエトキシシラン 8.1 g、メチルトリエトキシシラン 1.5 g と、エタノール 8 mL とを室温で混合後、1 N 塩酸 1.0 mL を添加攪拌して (A) 成分溶

液を得た。また、ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマー（BASF社製 Pluronic P123）2.8 gをエタノール32 mLに溶解し、（B）成分溶液を得た。この（B）成分溶液を、（A）成分溶液に添加し攪拌した。この溶液に水8 gを添加攪拌して、透明、均一な塗布液を得た。

- 5 実施例1と同様にして多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折測定の結果、2D-ヘキサゴナル構造を保持していた。また、多孔質フィルムの平均細孔径は4.9 nmであった。次いで実施例1と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表1に示す。

10 〔実施例11〕

- テトラエトキシシラン5.1 g、メチルトリエトキシシラン3.6 gと、エタノール8 mLとを室温で混合後、1 N塩酸1.0 mLを添加攪拌して（A）成分溶液を得た。また、ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマー（BASF社製 Pluronic P123）2.8 gをエタノール32 mLに溶解し、（B）成分溶液を得た。この（B）成分溶液を、（A）成分溶液に添加し攪拌した。この溶液に水8 gを添加攪拌して、透明、均一な塗布液を得た。
- 15

- 実施例1と同様にして多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折測定の結果、2D-ヘキサゴナル構造を保持していた。また、多孔質フィルムの平均細孔径は4.9 nmであった。次いで実施例1と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表1に示す。
- 20

〔実施例12〕

- テトラエトキシシラン8.1 g、ジメチルジエトキシシラン1.4 gと、エタノール8 mLとを室温で混合した後、1 N塩酸1.0 mLを添加攪拌して（A）成分溶液を得た。また、ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマー（BASF社製 Pluronic P123）2.8 gをエタノール32 mLに溶解して（B）成分溶液を得た。この（B）成分溶液を、（A）成分溶液に添加し攪拌した。この溶
- 25

液に水 8 g を添加攪拌して、透明、均一な塗布液を得た。

実施例 1 と同様にして多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折測定の結果、2D-ヘキサゴナル構造を保持していた。また、多孔質フィルムの平均細孔径は 5.0 nm であった。次いで実施例 1 と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表 1 に示す。

〔実施例 1 3〕

テトラエトキシシラン 5.0 g、ジメチルジエトキシシラン 3.6 g と、エタノール 8 mL とを室温で混合した後、1 N 塩酸 1.0 mL を添加攪拌して (A) 成分溶液を得た。また、ポリ (アルキレンオキサイド) ブロックコポリマー (BASF 社製 Pluronic P123) 2.8 g をエタノール 32 mL に溶解して (B) 成分溶液を得た。この (B) 成分溶液を、(A) 成分溶液に添加し攪拌した。この溶液に水 8 g を添加攪拌して、透明、均一な塗布液を得た。

実施例 1 と同様にして多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折測定の結果、明確な規則性は見られなかった。また、多孔質フィルムの平均細孔径は 4.9 nm であった。次いで実施例 1 と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表 1 に示す。

〔実施例 1 4〕

導入ガスを 25℃ の水の蒸発器に通すことによって水も同伴させた以外は、実施例 2 と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表 2 に示す。

〔実施例 1 5〕

400℃ の改質処理温度を 250℃ とした以外は、実施例 2 と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表 2 に示す。

〔実施例 1 6〕

30分間の改質処理時間を5分とした以外は、実施例2と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表2に示す。

〔実施例17〕

- 5 改質処理剤を1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンから1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサンに変更した以外は、実施例2と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表2に示す。

〔実施例18〕

- 10 反応管内に500 mL/minの流量で窒素とともに1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを導入する流通式から、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを系内に2.5 vol%封入したバッチ式に変更した以外は、実施例2と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表2に示す。

15 〔実施例19〕

- テトラエトキシシラン10.0 gとエタノール10 mLとを室温下混合攪拌した後、1 N塩酸1.0 mLおよび水10.0 mLを添加攪拌し、さらにエタノール60 mLに溶解したポリ(アルキレンオキサイド)ブロックコポリマー(BASF社製Pluronic F127) 6.5 gを添加攪拌して、透明、均一な塗布液  
20 を得た。

実施例1と同様にして多孔質フィルムを調製し、改質を行った。

- 改質前の多孔質フィルムは、X線回折測定により、面間隔83 nmのキュービック構造を保持していることがわかった。このフィルムの比誘電率 $k$ は、 $k=5.6$ であった。さらに、超高分解能分析電子顕微鏡(HREM)(日本電子(株)製、  
25 型式JEM-3010)を用いて、電子回折点をフーリエ変換することにより求められる電子密度分布から細孔径を求めた(電子線構造解析法)結果、細孔内に細孔径が約15 Åの狭部を有していた。多孔質フィルムの平均細孔径は7.0 nmであ

った。改質後の多孔質フィルムの比誘電率は、 $k = 2.1$ であった。また、この改質された多孔質フィルムを真空チャンバーに入れ、10%ペンタキス（エチルメチルアミド）タンタル含有イソプロピルアルコールの蒸気と $\text{NH}_3$ ガスをチャンバー内に導入しながら、反応圧力5 Torr、反応温度400℃で多孔質フィルム上に  
5 TaNを成膜した。TaN成膜後の多孔質フィルムの断面TEM観察の結果、細孔内にTaNの拡散は認められなかった。

〔実施例20〕

テトラエトキシシラン10.4gとエタノール10mLとを室温下混合攪拌した後、1N塩酸1.0mLおよび水10.0mLを添加攪拌した。攪拌後、ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマー（BASF社製Pluronic P1  
10 23）2.8gと、ポリジメチルシロキサンとポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドのブロックコポリマー（アヅマックス（株）製DBP-732、ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマーと同様に脱金属処理したもの）1.5gとをエタノール60mLに溶解して得られた混合溶液を添加し、さらに攪拌し  
15 て、透明、均一な塗布液を得た。

実施例1と同様にして多孔質フィルムを調製し、改質を行った。

改質前の多孔質フィルムは、X線回折測定により、面間隔7.0nmの2D-ヘキサゴナル構造を保持していることがわかった。このフィルムの比誘電率は、 $k = 4.8$ であった。さらに、断面TEM観察から、細孔内に細孔径が約10Åの狭部を有していた。多孔質フィルムの平均細孔径は5.9nmであった。改質後のフ  
20 ィルムの比誘電率は、 $k = 2.3$ であった。また、改質された多孔質フィルムを真空チャンバーに入れ、10%ペンタキス（エチルメチルアミド）タンタル含有イソプロピルアルコールの蒸気と $\text{NH}_3$ ガスをチャンバー内に導入しながら、反応圧力5 Torr、反応温度400℃で多孔質フィルム上にTaNを成膜した。TaN成  
25 膜後の多孔質フィルムの断面TEM観察の結果、細孔内にTaNの拡散は認められなかった。

〔比較例1〕



1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンをヘキサメチルジシラザンに変更した以外は、実施例2と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表3に示す。

〔比較例2〕

- 5 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンをトリメチルシリルクロライドに変更した以外は、実施例2と同様にして改質を行った。得られた多孔質フィルムについて測定された改質処理前後の比誘電率と弾性率を表3に示す。

【表1】

実施例	改質前		改質後	
	比誘電率	弾性率(GPa)	比誘電率	弾性率(GPa)
1	4.2	10.1	3.8	13.2
2	4.5	5.1	2.2	8.4
3	測定不可	3.0	3.1	4.9
4	3.2	8.0	3.1	10.1
5	3.0	2.2	2.6	5.5
6	2.2	1.9	2.0	3.5
7	2.4	1.6	2.0	4.9
8	2.4	0.8	2.6	2.5
9	3.1	4.4	2.6	7.6
10	3.4	1.3	2.6	5.1
11	2.0	1.1	2.2	2.9
12	2.2	1.2	2.5	4.2
13	2.0	0.8	2.3	2.2

【表2】

実施例	改質前		改質後	
	比誘電率	弾性率(GPa)	比誘電率	弾性率(GPa)
14	4.5	5.1	3.4	9.1
15	4.5	5.1	3.8	6.3
16	4.5	5.1	3.2	7.3
17	4.5	5.1	3.4	11.5
18	4.5	5.1	3.6	13.3

【表3】

比較例	改質前		改質後	
	比誘電率	弾性率(GPa)	比誘電率	弾性率(GPa)
1	4.5	5.1	2.4	6
2	4.5	5.1	2.7	4.9

## 産業上の利用可能性

本発明により得られる、光機能材料や電子機能材料に用いることのできる疎水性と機械強度がともに優れる改質された多孔質フィルムは、半導体用材料としての

5 層間絶縁膜に好適に用いることができ、半導体装置のさらなる高集積化が可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 主としてSi-O結合からなる多孔質フィルムに、Si-X-Si結合単位  
(XはO、NR、 $C_nH_{2n}$ 又は $C_6H_4$ を示し、Rは $C_mH_{2m+1}$ 又は $C_6H_5$ を示  
し、mは1～6の整数、nは1又は2である。)を1つ以上、かつSi-A結  
合単位(AはH、OH、 $OC_eH_{2e+1}$ 又はハロゲン原子を示し、同一分子内の  
Aは同じでも異なってもよく、eは1～6の整数である。)を2つ以上有  
する有機ケイ素化合物を接触させ、金属触媒を用いることなく熱処理すること  
を特徴とする多孔質フィルムの改質方法。
2. 熱処理を100～600℃で行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載  
の多孔質フィルムの改質方法。
3. 処理前の多孔質フィルムがメソ孔を有するフィルムであることを特徴とする  
請求の範囲第1項又は第2項に記載の多孔質フィルムの改質方法。
4. 処理前の前記多孔質フィルムの平均細孔径が0.5～10nmの範囲にあるこ  
とを特徴とする請求の範囲第3項に記載の多孔質フィルムの改質方法。
5. 前記有機ケイ素化合物が環状シロキサンであることを特徴とする請求の範囲  
第1項～第4項のいずれかに記載の多孔質フィルムの改質方法。
6. 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の方法により得られる改質され  
た多孔質フィルム。
7. 請求の範囲第6項に記載の改質された多孔質フィルムからなる半導体用材料。
8. 請求の範囲第7項に記載の半導体用材料が用いられてなる半導体装置。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11445

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/12, H01L21/316, C09D183/02, C09D183/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/12, H01L21/316, C09D183/00, C07F7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-217190 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 August, 2002 (02.08.02), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-173641 A (Asahi Kasei Corp.), 21 June, 2002 (21.06.02), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-53773 A (Tatsuya OKUBO), 19 February, 2002 (19.02.02), Full text (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 December, 2003 (04.12.03)

Date of mailing of the international search report  
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11445

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6365266 B1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.), 02 April, 2002 (02.04.02), Full text & JP 2001-226171 A Full text	1-8
A	JP 2000-313612 A (Asahi Kasei Corp.), 14 November, 2000 (14.11.00), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 10-194719 A (Tonen Corp.), 28 July, 1998 (28.07.98), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 07-118007 A (Fujitsu Ltd.), 09 May, 1995 (09.05.95), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 05-70119 A (Kawasaki Steel Corp.), 23 March, 1993 (23.03.93), Full text (Family: none)	1-8
A	US 5380555 A (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.), 10 January, 1995 (10.01.95), Full text & JP 06-240455 A Full text	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B 33/12, H01L21/316, C09D183/02, C09D183/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B 33/12, H01L21/316, C09D183/00, C07F7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-217190 A (日立化成工業株式会社) 2002. 08. 02, 全文参照 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-173641 A (旭化成株式会社) 2002. 06. 21, 全文参照 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-53773 A (大久保達也) 2002. 02. 19, 全文参照 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子

4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6365266 B1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.,)2002. 04. 02 全文参照 & JP 2001-226171 A 全文参照	1-8
A	JP 2000-313612 A (旭化成工業株式会社) 2000. 11. 14, 全文参照 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-194719 A (東燃株式会社) 1998. 07. 28, 全文参照 (ファミ リーなし)	1-8
A	JP 07-118007 A (富士通株式会社) 1995. 05. 09, 全文参照 (ファミ リーなし)	1-8
A	JP 05-70119 A (川崎製鉄株式会社) 1993. 03. 23, 全文参照 (ファミ リーなし)	1-8
A	US 5380555 A (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.,)1995. 01. 10, 全文参照 & JP 06-240455 A 全文参照	1-8